

УДК 666.21:666.112.43

И. М. Терешенко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. П. Кравчук, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);
А. Ю. Стецкевич, студент (БГТУ)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НАКЛАДНОГО СТЕКЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ХРУСТАЛЯ И ИХ ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ

На основе результатов расчета коэффициента плавкости, исследования температурного коэффициента линейного расширения и кристаллизационной способности оптимизированы составы для получения накладного стекла, из которых полностью выведен PbO , что позволяет уменьшить материальные затраты, улучшить условия труда и сократить выбросы свинцовых соединений в производстве накладных хрустальных изделий. Одновременно решена проблема использования отходов производства – боя накладных изделий.

On the basis of melting coefficient calculating, study temperature coefficient of linear expansion and crystallization ability optimized compositions for synthesis of cased glass, which completely removed PbO , what lowers material costs, improve working conditions and reduce emissions of lead compounds in the production of overhead crystal products. Simultaneously the problem of use waste products – cullet cased products was solved.

Введение. Хрустальные изделия с накладом, производство которых освоено стекольной отраслью республики, характеризуются сочетанием зон окрашенного и бесцветного стекла. Это обстоятельство в совокупности с присущими хрустально качествами улучшает эстетическую ценность продукции, которая пользуется повышенным спросом на рынке, несмотря на относительно высокие цены. Традиционно для изготовления цветных накладных стекол используются высокосвинцовые составы, содержащие до 34–38% PbO . Подобные стекла имеют ряд недостатков технологического и экологического плана. К технологическим проблемам относятся высокая летучесть PbO , его склонность к восстановлению и осаждению в расплавах. Повышенная агрессивность расплавов высокосвинцовых стекол приводит к быстрой коррозии огнеупоров и частым ремонтам стекловаренных печей. Для введения PbO в шихту используется свинцовый сурик, который относится к веществам 1-го класса опасности, неблагоприятно влияет на экологию и создает тяжелые условия труда на предприятии.

В связи с указанными обстоятельствами основной целью проведенной работы являлось получение бессвинцового окрашенного накладного стекла, не уступающего по основным характеристикам промышленному составу, и разработка технологии хрустальных изделий с накладом на его основе.

Анализ литературы [1–3] позволил сформулировать требования к накладным стеклам для хрусталя:

- для обеспечения растекания наклада тонким слоем по поверхности хрустального изделия его плавкость должна быть существенно выше;

- наклад должен согласовываться с хрусталем по ряду характеристик: температурному коэффициенту линейного расширения; температурной области затвердевания и механическим характеристикам.

Важной задачей являлся поиск оксидов, способных заменить PbO в составах накладных хрустальных стекол без ухудшения их основных характеристик (прозрачность, блеск, отсутствие оттенков). В качестве замены была выбрана комбинация оксидов (BaO и CaO). Роль оксида кальция, используемого в составах сортовых стекол, на наш взгляд недооценена. CaO имеет относительно высокий парциальный коэффициент преломления, является сильным плавнем, что способствует понижению энергетических затрат на стекловарение. При этом в избытке имеется относительно дешевый и достаточно чистый источник CaO – техногенный $CaCO_3$, отход получения нитрофоски.

Результаты исследований и их обсуждение. Экспериментальные составы накладного стекла проектировали в системе $Na_2O-K_2O-CaO-BaO-B_2O_3-SiO_2$. Для сокращения объема исследований применяли методы планирования эксперимента (диаграммы «состав – свойство»), где в качестве критериев оптимальности использовали коэффициент плавкости, предложенный А. Н. Даувальтером [1], и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). На рис. 1 приведены расчетные значения коэффициента плавкости и область составов изучаемой системы, в которой содержание CaO , BaO и SiO_2 варьировалось в следующих пределах, мас. %: SiO_2 – 47,0–54,5; CaO – 5,0–12,5; BaO – 20,5–28,0. Содержание K_2O , Na_2O и B_2O_3 не изменялось. В качестве осветлителя вводилось 0,3% Sb_2O_3 .

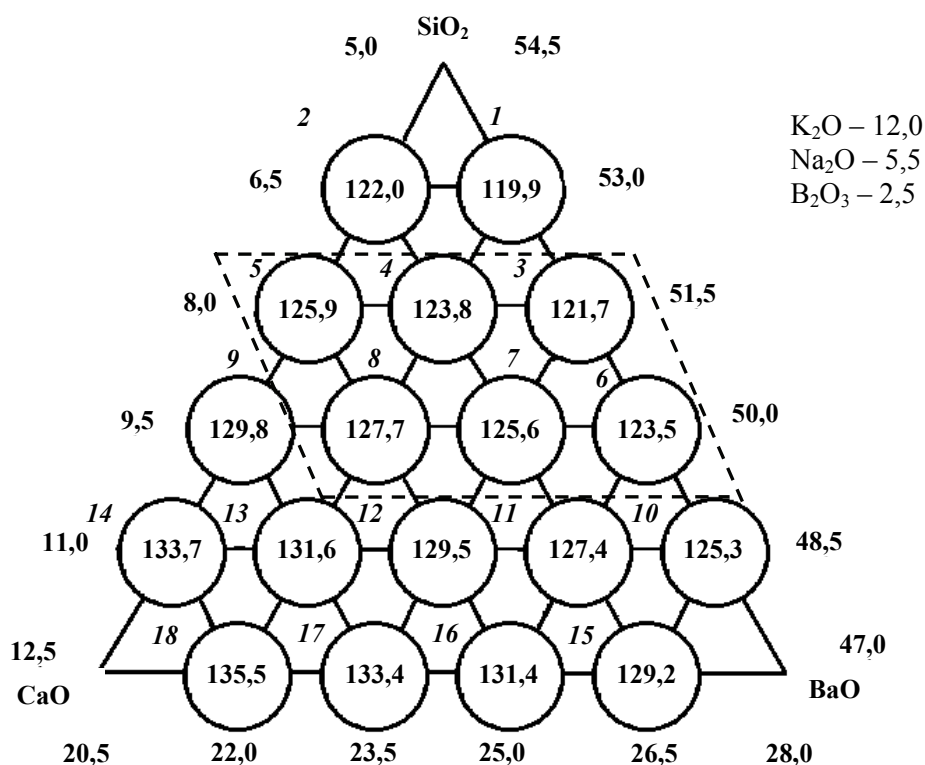


Рис. 1. Составы стекол (номера выделены курсивом) сечения системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при постоянном содержании, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 5,5$; $\text{K}_2\text{O} - 12,0$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 2,5$, и их коэффициенты плавкости C (на диаграмме указаны в кружках)

Анализ полученных значений коэффициента плавкости позволил выявить следующие закономерности зависимости плавкости от состава экспериментальных стекол:

- желаемым уровнем плавкости обладают стекла с содержанием BaO более 22 мас. %;
- замещение BaO на CaO существенно улучшает плавкость стекол;
- увеличение содержания кремнезема SiO_2 закономерно снижает коэффициент плавкости стекол.

На основе результатов расчета коэффициента плавкости, исследования устойчивости к кристаллизации и ТКЛР накладных стекол

выявлено, что в наибольшей степени требованиям, предъявляемым к накладу, отвечают стекла составов № 3–8. Кристаллизационная способность указанных выше стекол представлена на рис. 2, свойства приведены в табл. 1.

Согласно результатам исследования кристаллизационной способности в температурном интервале 600–1000°C стекла составов № 3–8 характеризуются высокой устойчивостью стеклообразного состояния стекла. Это обеспечивает широкий безопасный интервал формования накладных изделий, исключая возможность кристаллизации стекломассы в печи и при выработке.

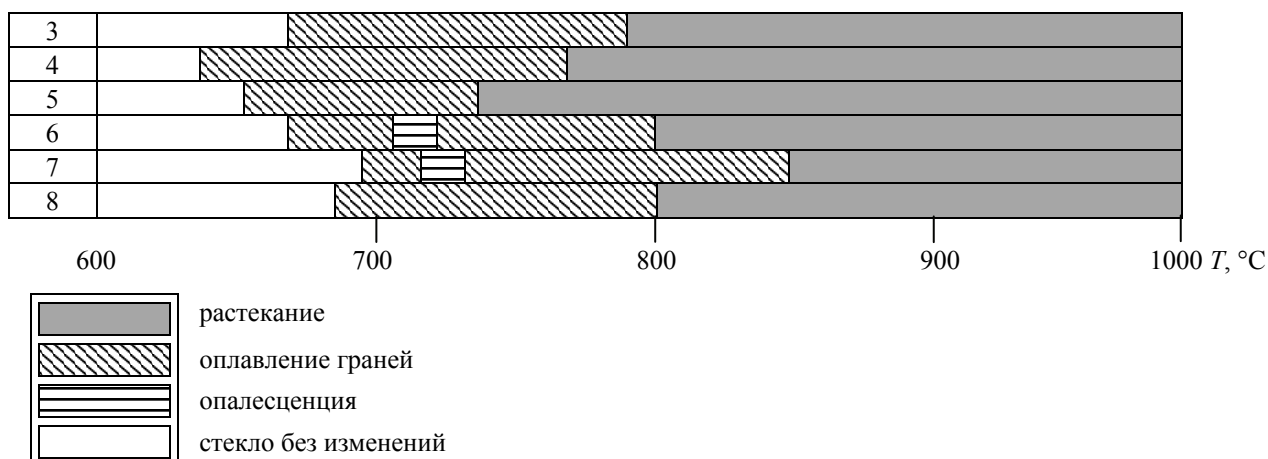


Рис. 2. Кристаллизационная способность стекол составов № 3–8

Свойства образцов стекол

Номер состава стекла (см. рис. 1)	Показатель преломления, n	Плотность ρ , кг/м ³	Микротвердость H , МПа	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	Сопротивление сошлифовыванию, усл. ед.
3	1,5629	2806	3399	121,0	722
4	1,5619	2875	3389	121,6	716
5	1,5606	2945	3379	122,3	711
6	1,5668	2889	3367	123,1	708
7	1,5658	2959	3357	123,7	702
8	1,5649	3032	3347	124,4	697

Как следует из данных, представленных в табл. 1, опытные стекла характеризуются высокими значениями показателя преломления, плотности, ТКЛР. Отдельно следует сказать об их твердости (по Виккерсу) и сопротивлении сошлифовыванию, весьма важных параметров, определяющих трудоемкость процесса декорирования накладных изделий (нарезка граней и полирование). Выявлена следующая зависимость значений обоих показателей от химического состава стекол, а именно их снижение при росте содержания ВаО и СаО. Тем не менее накладное стекло промышленного состава имеет более низкие значения упомянутых выше характеристик и, как следствие, требует меньших трудозатрат при механической обработке.

Отдельно был изучен вопрос согласованности основного и накладного стекол, который решающим образом влияет на качество и срок службы изделий. Эксперименты по методу кольца привели к следующему результату: согласование значений ТКЛР спаиваемых стекол не играет ведущей роли, как это наблюдается в случае сочетания керамических материалов со стекловидными (глазурирование керамических изделий), возможно вследствие близкой химической природы сочетаемых материалов, а также небольшой толщины накладного слоя и его эластичности. Во всяком случае разность значений ТКЛР накладного и основного слоев $20 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ не вызывает значительных напряжений после отжига образцов и изделий. Особое значение следует придавать разнице температур стеклования T_g сочетаемых стекол. Важно, чтобы она не превышала 20–25°C. Данному требованию отвечает накладное стекло состава № 3, который был выбран для промышленной апробации в условиях ПРУП «Борисовский хрустальный завод».

В составном цехе предприятия готовилась шихта в соответствии с разработанным рецептом. В шихту вводились красители CoO , MnO_2 и TiO_2 .

Варка стекла оптимального состава осуществлялась в периодической ванной печи в течение

16 ч при максимальной температуре $(1480 \pm 10)^\circ\text{C}$, перед выработкой стекла производилось бурление стекломассы.

Из полученного синего стекла методом центрифугирования формовались лейки, которые после отжига в лере подавались к печи для варки свинцового хрусталя. Здесь предварительно разогретая лейка одевалась на заготовку будущей вазы, после чего в форме осуществлялось выдувание хрустального изделия с тонким слоем цветного стекла на поверхности (надцвет). На полученные изделия была нанесена алмазная резьба на участке граниения, далее они подвергались химическому полированию, т. е. прошли полный производственный цикл обработки.

В случае изготовления хрустальных накладных изделий малых размеров использование опытного состава стекла обеспечивало снижение температуры варки и повышало количество годных изделий. Определенные сложности возникали при нанесении накладки на крупные изделия вследствие меньшей «длины» стекла в сравнении с промышленным составом, применяемым в настоящее время на предприятии.

В связи с полученными в ходе промышленной варки результатами были внесены следующие коррективы в химический состав стекла № 3 для накладки на хрусталь:

- содержание SiO_2 снижено до 50,5 мас. % с целью уменьшения тугоплавкости;
- содержание K_2O снижено с 11,0 до 9,5 мас. % за счет соответствующего увеличения Na_2O , что позволяет снизить стоимость шихты;
- содержание CaO снижено до 4,0 мас. %.

Как известно, важным компонентом стекольных шихт является стеклянный бой. По данным ПРУП «Борисовский хрустальный завод», процентное содержание боя изделий в данном производстве составляет от 40 до 70% (для изделий сложной формы), в связи с чем введение боя изделий в состав шихты является обязательным.

Традиционно введение обратного стеклобоя имеет целью следующее:

- снижение воздействия стекольного производства на экологическую обстановку;
- интенсификация процесса варки, поскольку на плавление боя затрачивается меньше тепла, чем на плавление шихты, в итоге может быть увеличен съем с печи;
- энергосбережение: подсчитано, что введение 10% стеклобоя позволяет экономить 2,0–3,5% топлива в зависимости от состава стекла;
- сокращение расхода сырьевых материалов.

Последнее обстоятельство особенно важно для производства накладных стекол для изделий из хрусталя, поскольку в данном случае используется дефицитное дорогостоящее сырье – углекислый барий, борная кислота, поташ, сода кальцинированная, красители и другие.

Изучение состояния складированного боя на ПРУП «Борисовский хрустальный завод» показало, что существует препятствие для использования боя хрустальных изделий с накладом (цветной хрусталь), связанное с отсутствием информации о толщине слоя наклада на изделиях и толщине стенки различных типов изделий, что в итоге не позволяет учесть количество красителей, вводимых с боем.

Данные о толщине стенки изделий были получены после изучения на оптическом микроскопе Lioto образцов боя хрустальных изделий различного типа с накладом.

Установлено, что толщина слоя накладного стекла мало зависит от типа изделия, в то время как толщина его стенки существенно меняется при переходе от мелких изделий к крупным. В этой связи на основе 178 образцов было определено средневзвешенное отношение толщины наклада и основного стекла $\delta_{\text{накл}}/\delta_{\text{хруст}}$, равное 0,106, которое и использовалось при проектировании составов переходных стекол. Благодаря этому соотношению удалось с достаточной точностью установить количество

окрашивающих оксидов, а также содержание PbO, вводимых в состав стекла боем.

По согласованию с администрацией ПРУП «Борисовский хрустальный завод» было решено вводить в состав шихты для получения накладного стекла 30% промышленного боя следующего химического состава, мас. %: SiO₂ – 50,7; PbO – 32,0; K₂O – 9,3; Na₂O – 5,4; B₂O₃ – 0,6.

При варке накладного стекла в промышленных условиях соотношение по массе шихта/бой составило 70/30. Были сформованы лейки из накладного стекла, с использованием которых выпущена экспериментальная партия товарной продукции.

Заключение. Доказана целесообразность замещения промышленного состава накладного стекла на разработанный, которая определяется следующими факторами:

- снижением материальных затрат на сырьевые материалы вследствие вывода дорогостоящего сурика из состава шихты (в 1,6 раза);
- улучшение условий труда в отделениях подготовки шихты, варки накладного стекла, нарезки граней и полирования, поскольку PbO относится к веществам I класса опасности, не накапливается в живых организмах;
- сокращение выбросов свинцовых соединений в окружающую среду, что в настоящее время является важнейшей проблемой производства сортовых стекол;
- снижение склонности к свилеобразованию и пузырности стекломассы, что обеспечивает повышение выхода годной продукции.

Литература

1. Даувальтер А. Н. Хрустальные цветные и опаловые стекла. М.: Гизлегпром, 1957. 235 с.
2. Юдин Н. А., Запорожский А. И. Технология стеклотары и сортовой посуды. М.: Высш. шк., 1970. 256 с.
3. Федорова В. А., Гулоян Ю. А. Производство сортовой посуды. М.: Легкая и пищевая пром., 1983. 182 с.

Поступила 14.03.2014